

Дополнительное возбуждение рентгеновской флуоресценции аналита в ненасыщенном слое с помощью подложки

В.Я. Борходоев*

ФГБУН «Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило» ДВО РАН, Российская Федерация, 685000, Магадан, ул. Портовая, 16

*Адрес для переписки: Борходоев Владимир Яковлевич, E-mail: borkhodoev_v@neisri.ru

Поступила в редакцию 18 августа 2014 г., после исправлений – 1 декабря 2014 г.

Работа посвящена исследованию зависимости интенсивности дополнительной рентгеновской флуоресценции аналита в ненасыщенном слое, лежащем на подложке, излучение которой способно возбуждать флуоресценцию атомов аналита, от толщины слоя. Предложена модель дополнительной рентгеновской флуоресценции, проведены измерения $AlK\alpha$ -линии для ненасыщенных слоев, лежащих на медной подложке. Результаты расчета по модели и измерения показали, что зависимость интенсивности дополнительного излучения аналита от толщины слоя характеризуется максимумом. Наличие этого максимума необходимо учитывать как при измерении толщины, так и при определении химического состава ненасыщенных образцов с применением подложки, излучение которой возбуждает атомы аналита. Эффект можно использовать для снижения предела обнаружения аналита в таких образцах, применяя в анализе слой оптимальной толщины.

Ключевые слова: рентгеновская флуоресценция, ненасыщенный слой, подложка, дополнительная рентгеновская флуоресценция.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 1, pp. 40-44.

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.1.009

Additional excitation of X-ray fluorescence of the analyte in the unsaturated layer with substrate

V.Ya. Borkhodoev

North-East Interdisciplinary Science Research Institute n.a. N.A. Shilo, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, ul. Portovaia, 16, Magadan, 685000, Russian Federation

*Corresponding author: Vladimir Ya. Borkhodoev, E-mail: borkhodoev_v@neisri.ru

Submitted 18 August 2014, received in revised form 1 December 2014

This work is devoted to the dependency study between the intensity of the additional x-ray fluorescence of the analyte in the unsaturated layer lying on the substrate, the radiation of which can excite the fluorescence of the atoms of the analyte, and the layer thickness. The model for additional x-ray fluorescence is proposed, and the $AlK\alpha$ line measurements for unsaturated layers on Cu substrate are conducted. Calculation results based on models and measurements have shown that the dependence of the intensity of additional emission of the analyte from the thickness of the layer is characterized by a maximum. The presence of this maximum should be considered when measuring the thickness and chemical composition of unsaturated samples with the use of the substrate, the radiation of which excites the atoms of the analyte. This effect can be used to reduce the detection limit of the analyte in these samples, using the analysis of the optimum thickness of the layers.

Keywords: X-ray fluorescence, unsaturated layer, a substrate, an additional x-ray fluorescence.

Введение

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) применяют для исследования химического состава и толщины ненасыщенных образцов: фольг, пленок, тонких покрытий, ионно-имплантированных слоев [1-6]. При определении толщины покрытий материалов используют зависимости от толщины образца либо интенсивности излучения аналитической линии аналита, либо интенсивности излучения атомов

подложки. Подложки также применяют для усиления флуоресценции атомов аналита [5, 6]. Вклад дополнительного возбуждения излучения аналитической линии может достигать 25 % [3], а для очень тонких плёнок (толщиной менее 1 мкм) – 100 % [6].

Теоретические исследования процесса возбуждения рентгеновской флуоресценции ненасыщенных образцов представлены в работах [7, 8]. В работе [8] разработано программное обеспечение

для расчета интенсивности рентгеновской флуоресценции покрытий и подложки под ними под воздействием полихроматического первичного излучения, учитывающее эффекты довозбуждения атомов многоэлементного покрытия.

Модель усиления флуоресценции с помощью подложки, полученная в работе [6], и результаты вычислительного моделирования в работе [8] дают монотонное уменьшение вклада эффекта с увеличением толщины слоя. На наш взгляд, этот вклад должен иметь экстремум вследствие следующих процессов.

При увеличении толщины ненасыщенного слоя без подложки или расположенного на подложке, неспособной возбуждать флуоресценцию аналита, интенсивность аналитической линии монотонно растет и достигает насыщения при некотором значении толщины слоя. Когда этот слой лежит на подложке, излучение которой способно возбуждать флуоресценцию атомов аналита, интенсивность аналитической линии будет тоже монотонно возрастать с увеличением его толщины, но быстрее, чем в предыдущем случае за счет дополнительного возбуждения. При дальнейшем увеличении толщины слоя вклад дополнительного возбуждения будет уменьшаться, поэтому интенсивность аналитической линии будет достигать насыщения при такой же толщине слоя, как и в случае без подложки. Таким образом, интенсивность дополнительного излучения атомов аналита в ненасыщенном слое, лежащем на подложке, способной возбуждать флуоресценцию атомов аналита, должна характеризоваться максимумом при некоторой толщине слоя. Настоящая работа посвящена проверке этого предположения.

Схема дополнительного возбуждения рентгеновской флуоресценции аналита b представлена на рис. 1. Образец В толщиной d находится на подложке А толщиной D . Под углом φ на образец падает параллельный пучок первичного монохроматического излучения с длиной волны λ_1 и интенсивностью I_0 . Длина волны первичного излучения меньше длины волны краев поглощения атомов аналита b и подложки a , а характеристическое излучение атомов подложки

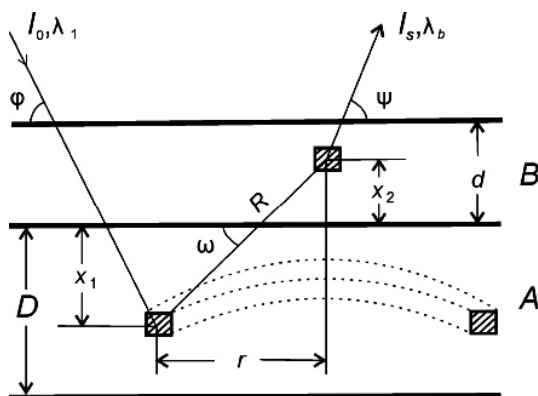


Рис. 1. Схема дополнительного возбуждения рентгеновской флуоресценции аналита b излучением элемента a из подложки А

способно вызвать флуоресценцию атомов аналита. Таким образом, характеристическое излучение аналита возбуждается первичным рентгеновским излучением и рентгеновским флуоресцентным излучением атомов подложки a . Интенсивность суммарного характеристического излучения аналита I_s равна

$$I_s = I + I_{don}, \quad (1)$$

где I – интенсивность рентгеновской флуоресценции аналита b , возбужденная первичным излучением, I_{don} – интенсивность дополнительной рентгеновской флуоресценции аналита, возбужденная излучением подложки А.

Введены следующие упрощения: 1) слой В не содержит атомы a ; 2) слой А не содержит атомы b ; 3) толщина подложки А намного больше толщины слоя В, т.е. $D \gg d$.

Для ненасыщенного слоя толщиной d без подложки интенсивность рентгеновской флуоресценции аналита b будет равна [9]

$$I = k I_0 c_b \frac{1 - \exp \left[- \left(\mu_1^B / \sin \varphi + \mu_b^B / \sin \psi \right) \rho_B d \right]}{\mu_1^B / \sin \varphi + \mu_b^B / \sin \psi}, \quad (2)$$

где c_b – массовая доля аналита b ; μ_1^B – массовый коэффициент ослабления (МКО) первичного излучения в слое В; μ_b^B – МКО излучения элемента b в слое В; ρ_B – плотность слоя В; φ и ψ – углы падения первичного излучения на образец и отбора излучения аналита b соответственно.

Коэффициент в формуле равен

$$k = \omega_{qb} r_{qb} p_{qb}^k \tau_1^b \rho_B,$$

где ω_{qb} – выход флуоресценции атома b , r_{qb} – вероятность поглощения q -оболочки, p_{qb}^k – вероятность излучения аналитической k -линии атома b ; τ_1^b – массовый коэффициент фотоэлектрического поглощения первичного излучения атомом b .

Первичное излучение на глубине x_1 в подложке А возбуждает излучение атома a , которое в свою очередь возбуждает дополнительное излучение атомов аналита на глубине $(d - x_2)$ слоя В в объеме dx_2 , выходящее из образца под углом ψ ,

$$d^3 I_{don} = k' c_a c_b I_0 \frac{2\pi r dr dx_1 dx_2}{4\pi R^2} \exp \left[- \left(\frac{\mu_1^B \rho_B d}{\sin \varphi} + \frac{\mu_1^A \rho_A x_1}{\sin \varphi} \right) \right] \times \\ \times \exp \left[- \left(\frac{\mu_a^A \rho_A x_1}{\sin \omega} + \frac{\mu_a^B \rho_B x_2}{\sin \omega} \right) \right] \times \exp \left(- \mu_b^B \rho_B \frac{d - x_2}{\sin \psi} \right), \quad (3)$$

где c_a – массовая доля элемента a ; μ_1^A – МКО первичного излучения в подложке А; ρ_A – плотность подложки А; r – радиус кольца, R – длина пути флуоресцентного излучения, возникающего в элементарном объеме на глубине x_1 до элементарного объема в слое В на глубине $(d - x_2)$, в котором возбуждается вторичная флуоресценция аналита.

Произведение $2\pi r dr dx_1$ – это элементарный объем в подложке, представляющий собой кольцо с радиусом r .

Константа в формуле (3) равна

$$k' = 0,5k\omega_{qa}r_{qa}p_{qa}^k\tau_a^b\rho_A,$$

где ω_{qa} – выход флуоресценции атома a ; r_{qa} – вероятность поглощения q -оболочки; p_{qa}^k – вероятность излучения аналитической k -линии атома a ; τ_a^b – массовый коэффициент фотоэлектрического

поглощения излучения атома a в атоме b ; ρ_A – плотность подложки А.

Интенсивность дополнительного излучения аналита, выходящего из слоя В, получают, интегрируя выражение (3) по толщине этого слоя, толщине подложки и радиусу кольца. Т.к. $D \gg d$ и радиус облучаемой поверхности образца и подложки также намного больше толщины слоя В, возможно допущение, что пределы интегрирования по этим переменным будут изменяться от 0 до ∞ :

$$I_{\text{дон}} = k''c_b c_a I_0 \int_0^\infty \int_0^\infty \exp\left[-\left(\frac{\mu_a^A \rho_A x_1}{\sin \omega} + \frac{\mu_a^B \rho_B x_2}{\sin \omega}\right)\right] \times \exp\left[-\frac{\mu_1^A \rho_A x_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_b^B \rho_B x_2}{\sin \psi}\right] \frac{2\pi r dr dx_1 dx_2}{4\pi R^2}, \quad (4)$$

где $k'' = 0,5k' \exp\left[-\left(\frac{\mu_1^B}{\sin \varphi} + \frac{\mu_b^B}{\sin \psi}\right)\rho_B d\right].$

Из схемы на рис. 1 видно, что $r = (x_1 + x_2) \times \tan \omega$; $R = \frac{x_1 + x_2}{\cos \omega}$. Отсюда следует

$$\frac{r dr}{R^2} = \frac{1}{\left(\frac{1}{\sin \omega}\right)} d\left(\frac{1}{\sin \omega}\right). \quad (5)$$

После интегрирования по x_1 и подстановки (5) в (4) получают

$$I_{\text{дон}} = \frac{k'' I_0}{\rho_A} \int_0^\infty \frac{\exp\left(-\frac{\mu_a^A \rho_A x_2}{\sin \omega} + \frac{\mu_b^B \rho_B x_2}{\sin \psi}\right)}{\frac{\mu_a^A}{\sin \omega} + \frac{\mu_1^A}{\sin \varphi}} \frac{1}{\left(\frac{1}{\sin \omega}\right)} d\left(\frac{1}{\sin \omega}\right) dx_2$$

Введя обозначение $u = \frac{1}{\sin \omega}$, получают

$$I_{\text{дон}} = \frac{k'' I_0}{\rho_A} \int_0^\infty \frac{\exp\left[\left(-\mu_a^A u + \frac{\mu_b^B}{\sin \psi}\right)\rho_B x_2\right]}{\mu_a^A u + \frac{\mu_1^A}{\sin \varphi}} \frac{1}{u} du dx_2. \quad (6)$$

После разложения подынтегрального выражения на элементарные дроби с помощью метода неопределенных коэффициентов получают

$$I_{\text{дон}} = \frac{k'' I_0}{\rho_A} \int_0^\infty \exp\left(\frac{\mu_b^B \rho_B x_2}{\sin \psi}\right) \left[\int_\infty^1 \frac{\exp\left(-\mu_b^B \rho_B x_2 u\right)}{u} du - \int_\infty^1 \frac{\exp\left(-\mu_a^B \rho_B x_2 u\right)}{u + \mu_1^A / \mu_a^A \sin \varphi} du \right] dx_2.$$

Дальнейшее решение с помощью интегральной показательной функции $Ei(x)$ [10] имеет вид

$$I_{\text{дон}} = k''' I_0 \int_0^\infty \exp\left(\frac{\mu_b^B \rho_B x_2}{\sin \psi}\right) \times \left[Ei\left(-\mu_a^B \rho_B x_2\right) - \exp\left(\frac{\mu_1^A \mu_a^B \rho_B x_2}{\mu_a^A \sin \varphi}\right) \times Ei\left(-\mu_a^B \rho_B x_2 \left(\frac{\mu_1^A}{\mu_a^A \sin \varphi} + 1\right)\right) \right] dx_2. \quad (7)$$

где $k''' = \frac{k'' \sin \varphi}{\rho_A \mu_1^A}.$

Оценку вклада дополнительного возбуждения в общую интенсивность флуоресценции анализатора дает относительная интенсивность

$$I_{\text{отн}} = \frac{I_s - I}{I} = \frac{I_{\text{доп}}}{I}. \quad (8)$$

Для расчета интенсивностей дополнительного излучения, излучения образца без подложки, суммарного излучения и относительной интенсивности разработана программа на языке ФОРТРАН с использованием подпрограммы EXPI для расчета показательного интеграла. Численное интегрирование проведено по методу Симпсона. В качестве образца выбран алюминий, в качестве подложки – медь. Расчеты проведены для следующих условий измерения: аналитическая линия – $\text{AlK}\alpha$, излучение подложки – $\text{CuK}\alpha$, первичное рентгеновское излучение – $\text{RhK}\alpha$, углы $\varphi = 90^\circ$, $\psi = 40^\circ$, плотности: алюминий – 2.7 г/см^3 , медь – 8.9 г/см^3 . МКО и другие фундаментальные параметры взяты из справочника [11]. При расчете коэффициентов k и k' вместо массовых коэффициентов фотоэлектрического поглощения использованы соответствующие МКО.

Результаты расчета интенсивности излучения $\text{AlK}\alpha$ -линии для образца без подложки I , с подложкой из меди I_s и дополнительного излучения $I_{\text{доп}}$ даны на рис. 2. Все значения приведены к интенсивности излучения анализатора в насыщенном слое образца. Зависимости I и I_s от толщины слоя алюминия являются нелинейными, а функция $I_{\text{доп}} = f(d)$, являющаяся разностью этих интенсивностей, имеет максимум при толщине слоя алюминия примерно 7 мкм.

Для приведенных выше условий проведены измерения с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL-72000 (Швейцария). Использованы рентгеновская трубка с Rh -анодом и Be -окном толщиной 127 мкм, напряжение – 50 кВ, ток – 40 мА, кристалл-анализатор – PET , детектор – проточно-пропорциональный, время измерения – 60 с. В качестве образцов были использованы алюминиевые

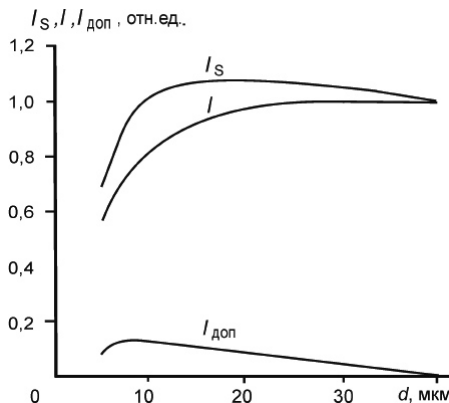


Рис. 2. Результаты расчета относительной интенсивности излучения $\text{AlK}\alpha$ -линии для образца без подложки I , с подложкой из меди I_s и дополнительного излучения $I_{\text{доп}}$ в зависимости от толщины слоя

фольги толщиной 7, 9, 12, 15, 22 и 30 мкм. Подложкой был медный диск толщиной 0.5 мм. Для получения плоской поверхности и лучшего контакта с подложкой алюминиевая фольга плотно прижималась к ней Be пластиной толщиной 100 мкм.

Результат измерений как вклад дополнительного излучения, рассчитанный по формуле (8), приведен на рис. 3 в виде точек с доверительным интервалом ± 0.01 . Кривая на этом графике – зависимость расчетной относительной интенсивности от толщины слоя. Несмотря на отличие измеренных значений от расчетных, зависимости имеют главное сходство – это максимумы измеренной и расчетной интенсивностей при толщине слоя в интервале 7-10 мкм. Наличие экстремума зависимости измеренной интенсивности от толщины образца более очевидно, если учитывать точку в начале координат. Отсюда следует, что выражение (7) дает качественно верное описание дополнительного возбуждения рентгеновской флуоресценции анализатора в ненасыщенном слое с помощью подложки. Расхождение расчетных и измеренных значений интенсивностей, по-видимому, обусловлены различием спектров первичного излучения при расчете и измерении. В модели первичное излучение монохроматическое, а в эксперименте – полихроматическое. Вклад длинноволновой части первичного излучения, в том числе, излучения L -линий Rh в интенсивность излучения $\text{AlK}\alpha$ -линии снижен за счет фильтрации излучения Be пластиной. Ослабление бериллием излучений $\text{K}\alpha_1$ - и $\text{L}\alpha_1$ -линий родия характеризуется МКО 0.218 и $32.7 \text{ см}^2/\text{г}$ [11] соответственно, т.е. они отличаются в 150 раз. Общая толщина слоя бериллия на пути первичного излучения с учетом Be -окна рентгеновской трубки составляет 227 мкм. Такой слой существенно понижает интенсивность длинноволнового первичного излучения.

Данный эффект – наличие максимума функции относительной интенсивности излучения анализатора из образца с подложкой, излучение которой способно возбуждать рентгеновскую флуоресцен-

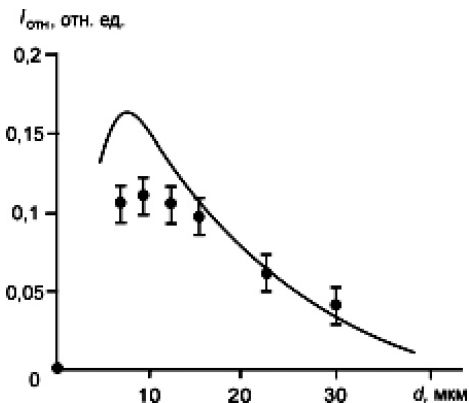


Рис. 3. Зависимость вклада дополнительного излучения $\text{AlK}\alpha$ -линии от толщины слоя с подложкой из меди: сплошная линия – результат расчета, точки – результаты измерений с доверительным интервалом ± 0.01

цию атомов аналита, от толщины слоя, необходимо учитывать как при измерении толщины, так и при определении химического состава ненасыщенных образцов. Эффект можно использовать для снижения предела обнаружения аналита в таких образцах, применяя в анализе слой оптимальной толщины.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-05-00573).

Acknowledgements

This work was supported by RFBR (grant № 14-05-00573).

ЛИТЕРАТУРА

1. Liebhafsky H.A., Zemany P.D. Film thickness by X-ray emission spectrography // *Analytical Chemistry*. 1956. V. 28, № 4. P. 455-459.
2. Назаров В.В. Определение толщины и элементного состава покрытий рентгенофлуоресцентным способом // Завод. лаборатория. 1992. Т. 58, № 1. С. 27-29.
3. Дудик С.Л., Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Савельев С.К. Оценка глубины выхода флуоресцентного излучения из проб исследуемых материалов и определение толщин плёнок и покрытий на рентгеновском спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» // *Аналитика и контроль*. 2006. Т. 10, № 3-4. С. 282-289.
4. Hirokava K., Suzuki M., Gotô H. Effect of backing metals in the X-ray fluorescence spectral analysis of metal films and its application // *Z. Anal. Chem.* 1964. V. 199. № 2. P. 89-94.
5. Игнатова Ю.А., Еритенко А.Н., Ревенко А.Г., Цветянский А.Л. Рентгенофлуоресцентный анализ твёрдотельных плёнок и покрытий // *Аналитика и контроль*. 2011. Т. 15, № 2. С. 126-140.
6. Наумцев Ф.Е., Волков В.Ф., Лосев Н.Ф. Эффект подвозбуждения при рентгенофлуоресцентном анализе ионно-имплантированных слоев // Завод. лаборатория. 1988. Т. 54, № 4. С. 30-33.
7. Mantler M. X-ray fluorescence analysis of multiple-layer films // *Anal. Chim. Acta*. 1986. V. 188. P. 25-35.
8. Павлинский Г.В., Паньков Л.В. Вычислительное моделирование аналитических ситуаций при рентгенофлуоресцентном определении толщины и состава покрытий // *Дефектоскопия*. 1993. № 12. С. 72-82.
9. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969. 336 с.
10. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Наука, 1971. 1108 с.

11. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 376 с.

REFERENCES

1. Liebhafsky H.A., Zemany P.D. Film thickness by X-ray emission spectrography. *Analytical Chemistry*. 1956, vol. 28, no. 4, pp. 455-459.
2. Nazarov V.V. Opredelenie tolshchiny i elementnogo sostava pokrytii rentgenofluorestsennym sposobom [Determination of the thickness and elemental composition of the coatings by X-ray method]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 1992, vol. 58, no. 1, pp. 27-29 (in Russian).
3. Dudik S.L., Kalinin B.D., Plotnikov R.I., Savelyev S.K. Ot-senka glubiny vykhoda fluorestsennogo izlucheniia iz prob issleduemykh materialov i opredelenie tolshchin plenok i pokrytii na rentgenovskom spektrometre 'SPECTROSCAN MAKС-GV' [Fluorescence efficiency with depth in various samples assessment and determination of film and coating thickness with «SPECTROSCAN MAKС-GV» X-ray spectrometer]. *Analitika i kontrol'* [Analytica and control], 2006, vol. 10, no. 3-4, pp. 282-289 (in Russian).
4. Hirokava K., Suzuki M., Gotô H. Effect of backing metals in the X-ray fluorescence spectral analysis of metal films and its application. *Z. Anal. Chem.*, 1964, vol. 199, no. 2. pp. 89-94.
5. Ignatova Yu.A., Eritenko A.N., Revenko A.G., Tsvetianskii A.L. Rentgenofluorestsennyy analiz tverdotel'nykh plenok i pokrytii [X-ray fluorescence analysis of solid films and coverings]. *Analitika i kontrol'* [Analytica and control], 2011, vol. 15, no. 2, pp. 126-140 (in Russian).
6. Naumtsev F.E., Volkov V.A., Losev N.F. Effekt podvoz-buzhdeniia pri rentgenofluorestsennom analize ionno-im-plantirovannykh sloev [The effect of additional excitation X-ray fluorescence analysis of ion-implanted layers]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 1988, vol. 54, no. 4, pp. 30-33 (in Russian).
7. Mantler M. X-ray fluorescence analysis of multiple-layer films. *Anal. Chim. Acta*, 1986, vol. 188, pp. 25-35.
8. Pavlinskii G.V., Pan'kov L.V. Vychislitel'noe modelirovanie analiticheskikh situatsii pri rentgenofluorestsennom oprede-lenii tolshchiny i sostava pokrytii [Computational modeling situations when XRF analytical determination of the thickness and composition of the coatings]. *Defektoskopiya* [Defectoscopy], 1993, no. 12, pp. 72-82 (in Russian).
9. Losev N.F. *Kolichestvennyi rentgenospektral'nyi fluorests-entnyi analiz* [X-ray quantitative fluorescence analysis]. Moskva: Nauka, 1969, 336 p. (in Russian)
10. Gradshtein I.S., Ryzhik I.M. *Tablitsy integralov, summ, ri-adov i proizvedenii* [Tables of integrals, sums, series and multiplication]. Moskva: Nauka, 1971, 1108 p. (in Russian)
11. Blokhin M.A., Shveitser I.G. *Rentgenospektral'nyi spra-vochnik*. [X-ray handbook]. Moskva, Nauka, 1982. 376 p. (in Russian).